Ueber die

Einwirkung von Chlorbenzoyl

auf

Mononatriumcyamid

bei Gegenwart von Aethylaether.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
der Universität „Erlangen"

vorgelegt von

Wilhelm Buddéus.

MÜNCHEN
Buchdruckerei von Knorr & Hirth
1890.

Ueber die

Einwirkung von Chlorbenzoyl

auf

Mononatriumcyamid

bei Gegenwart von Aethylaether.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
der Universität „Erlangen“

vorgelegt von

Wilhelm Buddéus.

MÜNCHEN
Buchdruckerei von Knorr & Hirth
1890.

C. v.

Ich, Wilhelm Friedrich Buddéus wurde geboren am 11. September 1867 in Zella St. Blasii (Thüringen) als Sohn des Pfarrers Theobald Buddéus. Mit meinem 12. Jahre kam ich in die Tertia des herzogl. Realgymnasiums zu Gotha und besuchte dasselbe bis Michaelis 1885. Von da ab, bis Michaelis 1889 studierte ich in Leipzig Chemie und hörte die Vorlesungen der Professoren Drechsel, Wislicenus, Hankel, von Meyer, Weddige, Wiedemann, Zirkel. Die vorstehende Arbeit führte ich im Laboratorium des Herrn Professor Dr. E. Drechsel aus. —

Meinem verehrten Lehrer und Gönner, Herrn Professor Drechsel, spreche ich für das Interesse am Fortgange meiner Arbeiten, sowie für die mir während der Ausführung meiner Dissertation bewiesene Teilnahme an dieser Stelle meinen tiefgefühlten Dank aus.

m Jahre 1876 versuchte Gerlich, (J. p. Ch. 13, 270) Benzoylcyanamid, $CNNHCOC_6H_5$ durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf in wasser- und alkoholfreiem Aether suspendiertes Natriumcyanamid $NaNHCN$, zu gleichen Molekulen, darzustellen nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} Na \\ CN-N \\ H \end{matrix} + C_6H_5COCl = NaCl + \begin{matrix} C_6H_5CO \\ CN-N \\ H \end{matrix}$$

Die Isolierung des vermutlich entstandenen Körpers gelang ihm indess nicht, er beschränkte sich daher auf die Untersuchung einiger anderer Produkte, welche sich durch Zersetzung des ursprünglich gebildeten Benzoylcyanamids bildeten. So hatte Gerlich durch trockne Destillation des Tribenzoylmelamins, das vermutlich durch Polymerisation des Benzoylcyanamids entstanden war, einen Körper dargestellt, der sich äusserst indifferent verhielt, bei 360° noch nicht schmolz, bei höherer Temperatur jedoch unzersetzt sublimierte. Gerlich fand bei der Analyse folgende Zahlen:

C = 71,33 % und 71,34 %, H = 4,2 % und 5,17 %, N = 23,72 %

Er berechnete daraus die Formel $(C_7H_6N_2)_x$, welche folgende Zahlen verlangt:

C = 71,18 %, H = 5,08 %, N = 23,74 %

Die Bildung des Körpers sollte nach folgender Gleichung ihre Erklärung finden:

$$x\,(C_6H_5CONHCN)_3 = x\,C_6H_5CN + x\,CO_2 + x\,HCN + \underline{(C_7H_6N_2)_x} + (C_6H_5COCNNH)_x$$

(Dibenzoyldicyandiamid)

Auf Anregung des Herrn Professor Drechsel unternahm ich die folgende Untersuchung in der Absicht, den von Gerlich mit Pseudotriphenylmelamin bezeichneten Körper $(C_7H_6N_2)_x$ einer näheren Untersuchung zu unterwerfen. — Wenngleich sich im Laufe meiner Untersuchung herausstellte, dass der Körper nicht die Zusammensetzung $(C_7H_6N_2)_x$ besitzt, überhaupt der Gang der Reaction in einigen Punkten von dem, von Gerlich beschriebenen, abweicht, so will ich doch die Resultate meiner Untersuchung, da sie in mancher Hinsicht von Interesse sind, in der folgenden Abhandlung veröffentlichen. —

I. Einwirkung von je 1 Molekul Chlorbenzoyl auf je 2 Molekule Natriumcyanamid.

1. Benzoylcyanamid.

Wie schon gesagt, gelang es Gerlich nicht, Benzoylcyanamid aus Chlorbenzoyl und Natriumcyanamid, bei Anwendung gleicher Molekule, darzustellen. — Unterdessen haben Bässler (J. p. Ch. [2] XVI, 125) und Mertens (J. p. Ch. [2] XVII, 1) gefunden, dass die säuresubstituierten Cyanamide starke Säuren sind und wohl charakterisierte Salze liefern. — So stellte Mertens die Cyamide der Fettsäuren dar, indem er die Säureanhydride (1 Mol.) auf Natriumcyamid (2 Mol.) bei Gegenwart von absolutem Aether einwirken liess. Es resultierte dabei ein Gemenge von fettsaurem Natron und der Natriumverbindung des Fettsäurecyamids, die ätherische Flüssigkeit enthielt Cyanamid:

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!\rangle O + 2\,NH\langle\!\!\begin{matrix} Na \\ CN \end{matrix} = NH\langle\!\!\begin{matrix} H \\ CN \end{matrix}$$

$$CH_3COONa + N(COCH_3)\langle\!\!\begin{matrix} Na \\ CN \end{matrix}$$

Natriumacetylcyamid.

Da bis jetzt noch kein Cyamid bekannt war, dessen Wasserstoffatome durch aromatische Säureradikale vertreten sind und mir die Darstellung des Benzoylcyanamids zur Gewinnung von Tribenzoylmelamin wünschenswerth erschien, so

will ich im Folgenden die Methode zur Darstellung des Benzoylcyanamids und seiner Salze beschreiben, bevor ich zu der von Gerlich beschriebenen Bildung des Tribenzoylmelamins übergehe. Das zu sämmtlichen Versuchen verwandte Cyanamid war aus selbst bereitetem, aus Rhodanammonium gewonnenen Sulfoharnstoff durch Desulfhydrierung mit reinem alkalifreien praecipitierten Quecksilberoxyd dargestellt; das Natriumcyanamyd durch Fällen der alkoholischen Cyanamidlösung mit einer Lösung von Natrium in absolutem Alkohol und nachherigen Zusatz von Aether.

---

24 gr vollkommen trocknes Natriumcyamid wurden in einem geräumigen Kolben mit absolutem, über Natrium rectificierten Aether übergossen; der Kolben stand mit einem Rückflusskühler, an dessen Ende zur Abhaltung der Feuchtigkeit ein Chlorcalciumrohr angebracht war, in Verbindung. Nun wurden 26 gr Benzoylchlorid, mit abs. Aether verdünnt, portionenweise zugegeben und jedesmal der Kolben kräftig umgeschüttelt; nach einiger Zeit fing der Aether an, heftig zu sieden, ich kühlte deshalb den Kolben durch Einstellen in kaltes Wasser; nachdem alles Chlorbenzoyl zugegeben, wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, nach welcher Zeit der Geruch nach Chlorbenzoyl völlig verschwunden war. Die weisse Masse wurde nun abgesaugt und so lange mit Aether gewaschen, bis derselbe kein Cyanamid mehr enthielt; sodann wurde der Rückstand mehrmals mit kochendem absoluten Alkohol behandelt, vom Na Cl filtriert und die Lösung, da sie in der Kälte nichts abschied, bis fast zur Trockne verdampft; es resultierte eine, aus feinen Prismen bestehende, weisse, zart sich anfühlende Masse, die zur Reinigung nochmals in absolutem Alkohol gelöst und bis auf ein kleines Volumen abgedampft wurde; aus der concentrierten alkoholischen Lösung schieden sich schön ausgebildete prismatische Nadeln ab, die, nach dem Absaugen, zwischen Fliesspapier getrocknet und zu folgenden Versuchen benutzt wurden:

10 gr der Verbindung wurden in Wasser gelöst und mit einer verdünnten Lösung von Silbernitrat versetzt, wobei ein

weisser voluminöser Niederschlag entstand, der am Licht sehr beständig ist. Derselbe wurde vollständig ausgewaschen, zuletzt mit Wasser, dem eine Spur Ammoniak zugesetzt war, um eine w. vorhandene kleine Menge Chlorsilber aufzunehmen; nach dem Trocknen im Vacuum über conc. H_2SO_4 bis zum constanten Gewicht, gab die Verbindung bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0,1917 gr gaben mit CuO und vorgelegtem Cu zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt:

0,2692 gr CO_2 und 0,0417 gr H_2O und 0,0815 gr Ag entsprechend:

38,29% C, 2,41% H, 42,36% Ag

0,3585 gr gaben 34,6 ccm N bei 20° C. und 750 mm B. entspr.: 11,14 %

0,2442 gr ergaben 0,0103 gr metall. Silber entspr.: 42,18%

	Berechnet für: $Ag(C_6H_5CO)NCN$	Gefunden:	
Ag	42,46	42,36	42,18
H_5	1,99	2,41	—
C_8	38,10	38,29	—
N_2	11,11	—	11,14
O	6,35	—	—

Die gefundenen Zahlen stimmen auf Silberbenzoylcyamid; die Reaction verlief also in der erwarteten Weise:

$$2\,NaNHCN + C_6H_5COCl = NaCl + CNNH_2 + Na(C_6H_5CO)NCN$$

Natriumbenzoylcyamid.

Im Besitze einer grösseren Portion des Silbersalzes benutzte ich dasselbe gleich zur Darstellung des Benzoylcyamids.

10 gr wurden in Wasser verteilt und mit der genau berechneten Menge titrierter Salzsäure auf dem Wasserbade bis zur völligen Abscheidung des Chlorsilbers digeriert. Die heiss abfiltrierte Lösung wurde, nachdem sie schon in der Wärme reichliche Ausscheidung von langen glänzenden Nadeln gegeben, in die Kälte gestellt und die Krystallmasse abgesaugt. Zur Analyse wurde ein Teil nochmals aus heissem Wasser

umkrystallisiert, über H_2SO_4 im Vacuum getrocknet und analysiert.

0,1648 gr gaben mit CuO und vorgelegtem Cu zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt:

0,3972 gr CO_2 und 0,0709 gr H_2O entspr. 65,73% C und 4,78 % H

0,2751 gr gaben 0,6651 gr CO_2 und 0,1034 gr H_2O entspr. 65,93 % C und 4,17 % H.

0,1098 gr gaben 18,6 ccm N bei 23° C und 750 mm B entspr. 18,95 %

0,2287 gr gaben 39,6 ccm N bei 23° C und 754 mm B entspr. 19,25 %.

Berechnet für: $C_6H_5CO.NH.CN$		Gefunden:	
C_8	65,75 %	65,73	65,93
H_6	4,11 %	4,78	4,17
N_2	19,18 %	18,95	19,25
O	10,96 %	—	—

Die Zahlen stimmen auf die empirische Formel $C_8H_6N_2O$ oder $C_6H_5CONHCN$. —

Wegen der Schwerlöslichkeit in Wasser lag es nahe, das Benzoylcyanamid direkt durch Fällen der Lösung des Natriumbenzoylcyanamids mit einer Säure zu erhalten. — Die Darstellung gestaltete sich dadurch insofern sehr einfach, als das Gemenge von Chlornatrium und Natriumbenzoylcyanamid, nach dem Auswaschen mit Aether, in Wasser gelöst und durch Zusatz von conc. Salzsäure das Benzoylcyamid ausgefällt wurde. Das in der ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes enthaltene Cyanamid wurde nach Abdunsten des Aethers in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge einer Lösung von Natriumäthylat versetzt; das so wieder gewonnene Natriumcyanamid macht die Hälfte des ursprünglich angewandten aus. Bei öfterer Wiederholung kann man auf diese Weise nahezu das ganze Natriumcyanamid in Natriumbenzoylcyanamid überführen. —

Ich erhielt so aus 70 gr $NaNHCN$ das erste mal 73 gr

Benzoylcyamid (berechnet 79 gr), bei der zweiten Behandlung 34 gr (berechnet 39,5) und die beiden letzten Male 15 und 6 gr im Ganzen also 128 gr (berechnet 160 gr). —

Durch Fällen mit Salzsäure dargestellt, bildet das Benzoylcyanamid feine, lange rhombische Nadeln; in Alkohol und Aether ist es leicht löslich, schwer löst es sich in Benzol, nicht in Petroleumäther (Unterschied und Trennungsmittel von Benzoesäure); am schönsten krystallisiert es aus Aceton in derben rhombischen, gut ausgebildeten Prismen. —

Bei 126° schmilzt es unter gleichzeitiger Gelbfärbung und vollständiger Zersetzung. — In Wasser löst es sich etwas leichter als Benzoesäure:

25 ccm einer bei 20° gesättigten Lösung hinterliessen beim Verdunsten 0,0871 gr.

50 ccm bei 20° gesättigt, hinterliessen 0,1750 gr. — 1 Liter Wasser löst also 3,5 gr bei 20° oder ein Teil braucht 286 Teile Wassers von 20° zur Lösung. —

Die Formel $C_8H_6N_2O$ drückt nur die empirische Formel für die Verbindung aus; nach der Schwerlöslichkeit zu schliessen, wäre es immerhin möglich, dass der vorliegende Körper ein Polymeres des Benzoylcyamids wäre; um vollständig sicher zu sein, dass der vorliegenden Verbindung thatsächlich die Formel $C_6H_5CONHCN$ zukommt, wurde ein Teil des aus Natriumbenzoylcyamid durch Salzsäure gefällten Körpers in verdünnter Natronlauge gelöst, völlig neutralisiert und mit Silbernitratlösung gefällt. Der entstandene Niederschlag wurde nach dem Auswaschen und Trocknen auf seinen Silbergehalt geprüft:

0,5254 gr gaben 0,2232 gr Ag entsprechend 42,55 %; berechnet für Silberbenzoylcyamid 42,46 %. —

Ferner sprechen für die einfache Formel $C_6H_5CONHCN$: Die Löslichkeit in Aether; die substituierten Dicyandiamide, sowie Dicyandiamid sind schwer löslich darin. —

Die alkoholische Lösung des Benzoylcyamids wird durch Natrium- und Kaliumäthylatlösung gefällt, besonders auf Zusatz von Aether; Dicyandiamid und die substituierten Dicyandiamide zeigen dies Verhalten nicht. —

Die wässrige Lösung des Benzoylcyamids reagiert stark sauer und fällen organische Säuren das Benzoylcyamid aus seinen Salzen nicht aus, das Benzoylcyamid ist infolgedessen in essigsaurer Natronlösung leicht löslich. —

Die Salze des Benzolcyamids reagieren alle neutral. —

Der stark säureartige Charakter des Benzolcyamids ist leicht erklärlich durch die beiden an die Imidgruppe gebundenen negativen Radicale C_6H_5CO und CN. —

Das Benzoylcyamid zersetzt sich beim Erhitzen für sich über seinen Schmelzpunkt in Benzonitril, Kohlensäure und Dicyandiamid. —

In einem schräg liegenden Kölbchen erhitzte ich ungefähr 10 gr Benzoylcyamid im Oelbad allmälig von 120° auf 130°, bis die Reaction nachgelassen. Das Kölbchen stand mit einer Waschflasche in Verbindung, die Barytwasser enthielt; ein starker Niederschlag von $BaCO_3$ zeigte die Entwicklung von CO_2 an. Der Rückstand, der stark nach Benzonitril roch, wurde mit wenig absol. Aether digeriert und die gelblich gefärbte ätherische Lösung von dem zurückbleibenden weissen Pulver abfiltriert Die ätherische Lösung wurde verdunstet, das rückständige Oel über einem Körnchen $CaCl_2$ getrocknet und darauf fractioniert. Es ging fast vollständig bei 190° über, mit HNaO gekocht, entwickelte es NH_3, die Lösung gab auf Zusatz von HCl Benzoesäure, die durch den Schmelzpunkt 120° als solche erkannt wurde. Das Oel ist also Benzonitril. Der weisse, beim Behandeln mit Aether gebliebene Rückstand wurde aus sehr wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert. Sein Schmelzpunkt lag bei 206°. Ein kleiner Teil davon wurde in Wasser gelöst und, mit einem Tropfen HCl versetzt, abgedampft. Der Rückstand gab darauf mit $CuSO_4$-Lösung und HNaO eine violette Färbung, welche durch die Anwesenheit von Dicyandiamidin bedingt ist. Der Körper bestand also aus Dicyandiamid. —

Die Reaction verlief nach der Gleichung:

$$4\,C_6H_5CONHCN = 4\,C_6H_5CN + 2\,CO_2 + (CNNH_2)_2$$

Die Versuche, die ich anstellte, um aus Benzoylcyamid

durch Erhitzen in geeigneten Lösungsmitteln Tribenzoylmelanin zu erhalten, gaben sämmtlich ein negatives Resultat. Es bildete sich meistens nur eine Spur einer gelben zähen Substanz, die bei weitem nicht zu einer Analyse hinreichte. —

Mit absol. Aether im Rohr eingeschlossen und mehrere Tage auf 120° erhitzt, bildete sich etwas gelbe Substanz; der grösste Teil blieb unzersetzt, während sich bei höherem Erhitzen das Benzoylcyamid nach der vorher beschriebenen Gleichung in CO_2, C_6H_5CN und Dicyandiamid zersetzt. —

Mit absol. Alkohol im Rohr eingeschlossen und auf 100° erhitzt, überhaupt schon beim Umkrystallisieren aus heissem Alkohol zerfällt das Benzoylcyamid damit glatt in Benzoeester und Cyanamid:

$$C_6H_5CONHCN + C_2H_5OH = CNNH_2 + C_6H_5CO.O.C_2H_5$$

Der Benzoeester wurde durch Benzol von Cyanamid, das an seinen charakteristischen Reactionen mit Blei-, Kupfer und Silberlösungen erkannt wurde, getrennt; das nach dem Verdunsten des Benzols zurückbleibende Oel wurde fractioniert und ging fast vollständig bei 210—212° über. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1550 gr gaben mit CuO verbrannt 0,4081 gr CO_2 und 0,0962 gr H_2O entspr. 71,81 % C und 6,89 % H.

Für Benzoeester ber.. $C_9H_{10}O_2$		Gefunden:
C_9	72,00 %	71,81 %
H_{10}	6,67 %	6,89 %
O_2	21,33 %	—

Das Oel bestand also aus Benzoesäureäthylester. —

Mit Wasser im Rohr auf 120° erhitzt, zerfällt das Bezoylcyamid in Dicyandiamid, Benzoesäure und etwas Ammoniak.

$$2\,C_6H_5CONHCN + 2\,H_2O = 2\,C_6H_5COOH + (CNNH_2)_2$$

Dicyandiamid wurde durch seinen Schmelzpunkt 206° und durch die Dicyandiamidinreaction nachgewiesen; Benzoesäure durch Schmelzpunkt 121° und Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen.

Als ich das Benzoylcyamid mit höher siedenden Alkoholen (Glycerin, Amylalkohol) erhitzte, bildete sich stets der

entsprechende Benzoesäurester; beim Erhitzen mit conc. H_2SO_4 wurde das Benzoylcyamid unter Verpuffung zersetzt. —

Bevor ich jedoch zu der Darstellung des Gerlich'schen Körpers übergehe, will ich noch einige Salze des Benzoylcyamids kurz beschreiben. Dieselben krystallisieren alle sehr schön und lösen sich, mit Ausnahme des Silbersalzes, leicht in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen zerfallen die Benzoylcyamide der alkalischen Erden, ähnlich wie das Benzoylcyamid selbst, in Cyanamide der Metalle, CO_2 und Benzonitril:

$$Ba\begin{cases} N-COC_6H_5 \\ N-COC_6H_5 \end{cases}\begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix} = \underset{\text{Baryumcyamid}}{BaNCN} + CO_2 + 2\,C_6H_5CN$$

Bei nicht zu starkem Erhitzen bilden sich erst Cyanate, die dann weiter in Cyamide und CO_2 zerfallen:

$$Ba\begin{cases} N-COC_6H_5 \\ N-COC_6H_5 \end{cases}\begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix} = Ba\begin{cases} N=CO \\ N=CO \end{cases} + 2\,C_6H_5CN$$

$$Ba\begin{cases} N=CO \\ N=CO \end{cases} = BaNCN + CO_2$$

Die Alkalibenzoylcyamide bilden daher, da sich die Alkalicyanate bei starkem Erhitzen nicht zersetzen, nur CO_2 und Cyanate:

$$NaC_6H_5CONCN = NaNCO + C_6H_5CN$$

Zum Zwecke des Nachweises der Zersetzungsgleichung des Baryumbenzoylcyamids wurden ca. 5 gr des Salzes nach dem Trocknen bei 100° in einer Retorte im Vacuum erhitzt. Die Retorte stand mit einer Waschflasche, die $Ba(OH)_2$ enthielt, in Verbindung, der Hals der Retorte war an einer Stelle zu einer kleinen Kugel aufgeblasen. Beim Erhitzen auf ungefähr 200° (bis dahin wurde die Erhitzung im Paraffinbade vorgenommen) begann eine starke Entwicklung von Benzonitrildämpfen, die sich in der Kugel zu öligen Tröpfchen verdichteten. Beim Erhitzen über dem Brenner bis zur dunklen Rotglut begann eine langsame Entwicklung von CO_2, und es entstand in der das Barytwasser enthaltenden Waschflasche

ein weisser Niederschlag von $BaCO_3$. Der Rückstand, der etwas Kohle enthielt, wurde mit heissem Wasser aufgenommen, die Lösung so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, als kein Niederschlag mehr entstand, und vom gebildeten $BaSO_4$ abfiltriert. Die Lösung gab mit essigsaurem Blei auf nachherigen Zusatz von Ammoniak einen gelben Niederschlag, ebenso mit ammoniakalischer Silberlösung, mit schwefelsaurem Kupfer und Neutralisation mit Natronlauge entstand ein schwarzer Niederschlag von Kupfercyamid. Das in der Kugel enthaltene Oel zeigte alle Eigenschaften des Benzonitrils.

Die Zersetzung fand also nach vorstehender Gleichung statt.

I. Natriumbenzoylcyamid.

$Na.C_6H_5CO:N.CN$

Seine Darstellung aus Natriumcyanamid und Chlorbenzoyl wurde schon erwähnt. —

Dampft man die wässrige Lösung des Salzes auf dem Wasserbade fast völlig ein und lässt erkalten, so scheiden sich dicke, glänzende Nadeln der wasserhaltigen Verbindung ab. Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab folgende Zahlen:

0,2587 gr verloren beim Trocknen bei 110° bis zum constanten Gewicht 0,0467 gr H_2O entspr. 18,05 %

0,2120 gr gaben mit H_2SO_4 abgeraucht und geglüht 0,0889 gr Na_2SO_4 = 0,0287 gr Na entspr. 11,12 % für die wasserhaltige, 13,57 für die wasserfreie Verbindung gerechnet.

0,2225 gr verloren beim Trocknen bei 110° 0,0394 gr H_2O entspr. 17,70 % und gaben 0,0769 gr Na_2SO_4 = 0,0249 Na entspr. 11,19 % Na.

Berechnet für $NaC_6H_5CONCN + 2H_2O$		Gefunden:	
$2H_2O$	17,63 %	18,05	17,70
Na	11,27 %	11,12	11,19

In Wasser, Alkohol, Aceton ist das Salz leicht löslich, wird jedoch durch Aether aus der concentrierten Lösung in Alkohol oder Aceton ausgefällt. —

Gerlich erwähnt in seiner Arbeit, dass das Natriumbenzoylcyamid bei der trockenen Destillation Benzonitril und

cyansaures Natrium bilde. Ich überzeugte mich durch einen Versuch von der Richtigkeit seiner Angabe, obgleich Gerlich's Annahme, dass das Natriumbenzoylcyamid als Beweis für die Praeexistenz des Benzoylcyamids angesehen werden könne, nicht richtig ist. Gerlich's Natriumbenzoylcyamid hatte sich erst aus der Zusammenwirkung von Cyanamid, Natriumalkoholat und Benzoylchlorid gebildet, keineswegs aus schon vorhandenem Benzoylcyamid, da sich solches bei Einwirkung gleicher Molekule Natriumcyanamid und Benzoylchlorid nicht bilden kann. —

II. Kaliumbenzoylcyamid
KC_6H_5CONCN.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Aetzkali mit einer alkoholischen Benzoylcyamidlösung, so entsteht sofort ein in sternförmig gruppierten Nadeln krystallisierender Niederschlag von Kaliumbenzoylcyamid, während alkoholisches Natron mit Bezoylcyamid keinen Niederschlag erzeugt. Es ist dies die umgekehrte Erscheinung wie beim Cyanamid; Natriumcyamid und Kaliumbenzolcyamid sind schwer, Kaliumcyamid und Natriumbenzoylcyamid sehr leicht in Alkohol löslich.

0,6320 gr der lufttrockenen Verbindung ergaben nach dem Stehen über H_2SO_4 keinen Gewichtsverlust; mit H_2SO_4 abgeraucht gaben sie 0,3010 gr K_2SO_4 entspr. 21,35 % K

Berechnet für KC_6H_5CONCN	Gefunden:
K 21,14 %	21,35 %

Aether fällt die alkoholische Lösung des Salzes vollständig. —

III. Ammoniumbenzoylcyamid.
$C_6H_5CO(NH_4):N.CN$

Benzoylcyamid wurde in Aether gelöst und trockenes Ammoniak eingeleitet: es schieden sich silberglänzende Blättchen von Ammoniumbenzoylcyamid ab. —

Löst man Benzoylcyamid in überschüssiger heisser Ammoniaklösung, so scheidet sich beim Erkalten das Ammoniumbenzoylcyamid in glänzenden Blättern aus. Die lufttrockene Substanz verlor im Exsiccator nicht an Gewicht und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2120 gr gaben 41 ccm N bei 20° und 752 mm B entspr. 25,50 %

0,2437 gr gaben 0,5245 gr CO_2 und 0,1228 gr H_2O entspr. 58,76 % C und 5,57 % H. —

	Berechnet für $C_6H_5CO(NH_4).N.CN$	Gefunden:	
C_8	58,89	58,76	—
H_9	5,52	5,57	—
N_3	25,77	—	25,50
O	9,82	—	—

In Wasser und Alkohol ist das Salz leicht löslich; Aether fällt es aus der alkoholischen Lösung krystallinisch aus. —

IV. Baryumbenzoylcyanamid.

$$Ba\left\langle\begin{array}{l} \diagup CN \\ N-COC_6H_5 \\ N-COC_6H_5 \\ \diagdown CN \end{array}\right. + H_2O$$

Benzoylcyamid wurde mit Wasser und kohlensaurem Baryt so lange auf dem Wasserbade digeriert, bis die Lösung neutral reagierte; nach dem Filtrieren wurde das Filtrat bis zur Krystallisation abgedampft. Dabei schieden sich glänzende Blättchen von $Ba\left\langle\begin{array}{l} \diagup CN \\ N-COC_6H_5 \\ N-COC_6H_5 \\ \diagdown CN \end{array}\right. + H_2O$ ab; in Alkohol ist das Salz leicht löslich, wird aber durch Aether aus der alkoholischen Lösung vollständig ausgefällt. —

0,2858 gr verloren beim Trocknen bei 110° 0,0112 gr H_2O entspr. 3,92 % und gaben 0,1488 gr $BaSO_4$ entspr. 30,61 % Ba. —

Berechnet für $Ba(NC_6H_5COCN)_2 + H_2O$		Gefunden:
H_2O	4,04 %	3,92 %
Ba	30,79 %	30,61 %

Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert das Salz wasserfrei in kleinen rhombischen Blättchen.

V. Kupferbenzoylcyanamid.

$$Cu\left\langle\begin{array}{l} \diagup CN \\ N - COC_6H_5 \\ N - COC_6H_5 \\ \diagdown CN \end{array}\right. + 2\,H_2O$$

Versetzt man eine concentrierte Lösung von Natriumbenzoylcyamid mit einer Lösung von $CuSO_4$, so entsteht ein grasgrüner Niederschlag, der sich in heissem Wasser leicht löst und daraus in hellgrünen schönen Nädelchen crystallisiert. Aus Alkohol lässt sich das Kupfersalz nicht umcrystallisieren, da es sich äusserst leicht darin löst; Aether fällt die alkoholische Lösung nicht; im wasserfreien Zustande selbst löst sich das Salz leicht in Alkohol; schüttelt man das in Wasser verteilte Kupfersalz mit Aether, so nimmt der Aether alles Kupferbenzoylcyamid auf und lässt es als grünes Pulver beim Verdunsten zurück. Beim Verdampfen der alkoholischen Lösung bleibt ein brauner Syrup zurück, der erst auf Zusatz von Aether zu einer blaugrünen Masse erstarrt, offenbar ein basisches Salz. Die Analyse des aus Wasser umkrystallisierten Kupfersalzes ergab folgende Zahlen:

0,1479 gr gaben beim Trocknen bei 100° (über 100° zersetzt sich das Salz) 0,1341 gr wasserfreies Salz entspr. einem Gewichtsverlust von 9,26 % H_2O, und mit HNO_3 abgeraucht und geglüht: 0,0300 gr CuO entspr. 16,29 % Cu. —

Berechnet für $Cu(NC_6H_5COCN)_2 + 2\,H_2O$		Gefunden:
$2\,H_2O$	9,25 %	9,26 %
Cu	16,19 %	16,29 %

VI. Bleibenzoylcyamid.

Kohlensaures Bleioxyd wurde mit Benzoylcyamid und Wasser auf dem Wasserbade bis zur neutralen Reaction digeriert, filtriert und das Filtrat eingedampft; es schieden sich dicke kurze, wohlausgebildete Prismen von Bleibenzoylcyamid ab, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösten und aus der alkoholischen Lösung durch Aether als crystallinisches Pulver gefällt würden.

0,2675 gr gaben 0,1629 gr $PbSO_4$ entspr. 41,57 % Pb.

Berechnet für $Pb(NC_6H_5COCN)_2$	Gefunden:
Pb 41,65 %	41,57 %

VII. Silberbenzoylcyanamid.

$AgC_6H_5CO:N.CN$

Entsteht durch Fällen der Lösung von Natriumbenzoylcyamid mit einer Lösung von Silbernitrat. Flockiger Niederschlag, in heissem Wasser etwas löslich, etwas leichter in heissem Alkohol. Der Niederschlag löst sich leicht in Ammoniak; in Salpetersäure unter Ausscheidung von Benzoylcyamid.

0,5254 gr gaben 0,2232 gr Ag entspr. 42,55 % —

Berechnet für AgC_6H_5CONCN	Gefunden:
Ag 42,46 %	42,55 %

II. Einwirkung gleicher Molekule Natriumcyamid und Benzoylchlorid.

Wie schon bemerkt, gelang es mir nicht, das so leicht rein zu erhaltende Benzoylcyamid zu polymerisieren. Ich nahm daher die Gerlich'sche Darstellungsmethode des Tribenzoylmelanins wieder auf und will dieselbe einer etwas eingehenderen Besprechung unterziehen, da die von mir gefundenen Resultate in einzelnen Punkten von den Gerlich'schen verschieden sind. —

100 gr Natriumcyamid wurden in einem geräumigen Kolben mit absolutem Aether überschüttet; der Kolben stand mit einem

Rückflusskühler in Verbindung, an dessen Ende sich ein Chlorcalciumrohr zur Abhaltung der Feuchtigkeit befand; dieses stand wiederum mit einem mit verdünnter Natronlauge gefüllten Kölbchen in Verbindung. Es wurde nun allmälig durch den Kühler die auf 1 Molekul berechnete Menge Chlorbenzoyl zugegeben, und, nachdem die Heftigkeit der ersten Reaction nachgelassen, auf dem Wasserbade erhitzt. Bis zum vollständigen Verschwinden des Geruchs nach Chlorbenzoyl waren zehn Tage erforderlich. Nach dieser Zeit wurde die gelbe Masse von der gelben ätherischen Flüssigkeit abgesaugt, cyanamidfrei gewaschen und mit Wasser in einer Reibschale fein zerrieben, abfiltriert und völlig chlorfrei gewaschen. (Eine Probe der gelben Substanz verbrannte ohne Asche auf dem Platinblech.) Die wässerige, alles Chlornatrium enthaltende Lösung wurde abgedampft und der Rückstand mehrmals mit absolutem Alkohol heiss extrahiert. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieben 2,5 gr Natriumbenzoylcyamid übrig; dieselben waren offenbar durch Umhüllung der Reaction entzogen. —

Die ätherische, nach Gerlich blos Cyanamid und Benzonitril enthaltende Lösung wurde auf dem Wasserbade vom Aether befreit und das rückständige Oel im Scheidetrichter so lange mit Wasser gewaschen, bis es an dasselbe kein Cyanamid mehr abgab. Darauf abermals mit Aether aufgenommen und abgehoben, wurde das Oel nach dem Verdunsten des Aethers in Alkohol gelöst, wobei ein beträchtlicher gelblich-weisser Rückstand blieb. Derselbe wurde ein paar mal mit Alkohol gewaschen, getrocknet und vorläufig aufgehoben. Die von dem Rückstand abfiltrierte alkoholische Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Verjagung des Alkohols erhitzt, das rückständige Oel über Chlorcalcium getrocknet und fractioniert. Es ging fast völlig bei 190° über, roch stark nach Benzonitril und bewies sich durch eine Stickstoffbestimmung als solches.

0,1895 gr gaben mit CuO und vorgelegtem Cu verbrannt 22,4 ccm N bei 18° und 750 mm B entspr. 13,47 %.

Berechnet für C_6H_5CN	Gefunden:
N 13,59%	13,47%

Ueber 200° ging dann noch ein weisses, im Kühlrohr krystallinisch erstarrendes Sublimat über; durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt, erwies es sich als Benzoesäure; der Schmelzpunkt des Sublimats lag bei 120°.

0,2352 gr gaben 0,5958 gr CO_2 und 0,1058 gr H_2O entspr. 69,01% C und 4,99% H.

Berechnet für $C_7H_6O_2$	Gefunden:
H 4,92	4,99
C 68,85	69,01

Der vorhin erwähnte, beim Lösen des Oels in Alkohol gebliebene Rückstand, wurde mit heissem Alkohol öfters extrahiert. Beim Erkalten des Alkohols schieden sich feine weisse Nadeln ab, die in kaltem Alkohol sehr schwer, in Aether und Wasser unlöslich waren. Der nach der Extraction zurückgebliebene gelbe amorphe Körper reichte zu einer Analyse nicht aus und bestand offenbar aus der später zu beschreibenden gelben Verbindung. Die Nadeln wurden nach dem Stehen des Alkohols in der Kälte abgesaugt und getrocknet; sie zeigten den Schmelzpunkt 197° (unc.); die Mutterlauge der Krystalle wurde verdampft und der Rückstand aus heissem Eisessig umkrystallisiert, die Krystalle mit Alkohol gewaschen und getrocknet; sie zeigten ebenfalls den Schmelzpunkt 197°; die eisessigsaure Mutterlauge wurde mit Wasser gefällt, der flockige Niederschlag abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet; er zeigte ebenfalls den Schmelzpunkt 197°. Zur Analyse wurde die Substanz noch einmal aus heissem Alkohol umkrystallisiert und getrocknet:

0,2041 gr gaben 18,6 ccm N bei 16° und 759 mm B entspr. 10,61%

0,1198 gr gaben 11,4 ccm N bei 20° und 762 mm B entspr. 10,92%

0,2312 gr gaben 21,4 ccm N bei 18° und 748 mm B entspr. 10,52%

0,1942 gr gaben 0,0784 gr H_2O und 0,4745 gr CO_2 entspr. 4,48 % H und 66,58 % C

0,2444 gr gaben 0,0958 gr H_2O und 0,6001 gr CO_2 entspr. 4,36 % H und 66,98 % C

0,1572 gr gaben 0,3861 gr CO_2 und 0,0651 gr H_2O entspr. 4,60 % H und 66,98 % C.

Die Zahlen stimmen auf die empirische Formel $C_{15}H_{12}N_2O_3$ oder Dibenzoylharnstoff $(C_6H_5CO)_2N \diagup H_2N \diagdown CO$

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_3$		Gefunden:		
C_{15}	67,16	66,58	66,98	66,98
H_{12}	4,47	4,48	4,36	4,60
N_2	10,45	10,61	10,92	10,52
O_3	17,92	—	—	—

Der Dibenzoylharnstoff ist jedenfalls durch Wasseraufnahme aus Dibenzoylcyanamid entstanden, welches seinerseits sich höchst wahrscheinlich aus Natriumbenzoylcyamid und Chlorbenzoyl gebildet hat:

$$NaC_6H_5CONCN + C_6H_5COCl = NaCl + (C_6H_5CO)_2NCN$$

$$(C_6H_5CO)_2N\text{-}CN + H_2O = (C_6H_5CO)_2N \diagup H_2N \diagdown C = O$$ (Dibenzoylharnstoff.)

Nach seiner Bildungsweise muss dies der noch nicht bekannte unsymmetrische Dibenzoylharnstoff sein, wenn man annimmt, dass dem Cyanamid die unsymmetrische Strictur $\begin{matrix} C=N \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$ und nicht $C \diagup \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} \diagdown$ zukommt. In der That weicht derselbe in seinem physikalischen und chemischen Verhalten von dem symmetrischen aus Chlorkohlenoxyd und Benzamid dargestellten ab. Der symmetrische Dibenzoylharnstoff schmilzt erst bei 210°; der unsymmetrische bei 197°. Die Bildung des unsymmetrischen Dibenzoylharnstoffes spricht umgekehrt für die unsymmetrische Struktur des Cyanamids. —

Der symmetrische Dibenzoylharnstoff zerfällt durch ver-

dünnte Säuren und Alkalien leicht in Benzamid und Kohlensäureanhydrid:

$$\begin{matrix} C_6H_5CO.NH \\ C_6H_5CO.NH \end{matrix}\Big\rangle CO + H_2O = CO_2 + 2\,C_6H_5CO.NH_2$$

während der Dibenzoylharnstoff unsymmetrischer Struktur sogleich in Benzoesäure, CO_2 und NH_3 zerfällt, nicht, wie zu erwarten war, in Benzimid, CO_2 und NH_3.

$$\begin{matrix} (C_6H_5CO)_2N \\ H_2N \end{matrix}\Big\rangle CO + 3\,H_2O = 2\,C_6H_5COOH + 2\,NH_3 + CO_2$$

Zum Nachweis meiner Behauptung begnügte ich mich, die Benzoesäure stets auf einen ev. Stickstoffgehalt (Benzamid oder Benzimid) zu prüfen; ich wandte nacheinander verschiedene concentrierte Säuren und Alkalien an, erhielt jedoch stets stickstofffreie Benzoesäure vom Schmelzpunkt 121°. —

Um zu beweisen, dass der unsymmetrische Dibenzoylharnstoff aus Wasser und Dibenzoylcyamid entstehe, liess ich die berechnete Menge Chlorbenzoyl auf Silberbenzolcyamid im geschlossenen Rohr bei Gegenwart von Aether bei 100° einwirken. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten einen schwach gelb gefärbten Syrup, den es mir trotz mehrerer Versuche nicht gelang, zum Erstarren zu bringen. Ich kochte daher den Syrup mit ungefähr dem 20fachen Volumen 80% Alkohols ein paar Stunden am Rückflusskühler, bis der Syrup völlig gelöst war, liess erkalten und saugte die abgeschiedene Krystallmasse ab; dieselbe bestand aus reinem Dibenzoylharnstoff vom Schmelzpunkt 197°. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte es:

0,2251 gr gaben 21,0 ccm N bei 19° und 758 mm B entspr. 10,69%

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_3$	Gefunden:
N 10,45%	10,69%

Die Reaction verlief in folgender Weise:

$$AgC_6H_5CONCN + C_6H_5COCl = (C_6H_5CO)_2NCN + AgCl$$

$$(C_6H_5CO)_2.NCN + H_2O = \begin{matrix} (C_6H_5CO)_2N \\ H_2N \end{matrix}\Big\rangle CO$$

Ebenso erhielt ich durch direkte Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Silber- oder Bleicyamid und Behandlung mit wässerigem Alkohol den neuen Dibenzoylharnstoff vom Schmelzpunkt 197°:

$$Ag_2NCN + 2\,C_6H_5COCl = (C_6H_5CO)_2N + 2\,AgCl$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CN$$

Da es mir nicht gelang, das Dibenzoylcyamid in analysenreiner Form zu erhalten, erhitzte ich den erhaltenen Syrup in einem offenen Kölbchen; dabei zersetzte sich derselbe glatt in CO_2 und Benzonitril; beide wurden durch ihre bekannten Reactionen nachgewiesen:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \\ \quad CN \end{matrix}\right\} N = 2\,C_6H_5CN + CO_2$$

Die Bildung von Benzonitril und Kohlensäure während der Reaction von Benzoylchlorid auf Natriumcyamid scheint ihren Ursprung in der Zersetzung von Dibenzoylcyamid zu haben, nicht in der Zersetzung des Benzoylcyamids:

$$\begin{matrix} C_6H_5CONHCN \\ C_6H_5CONHCN \end{matrix} = 2\,C_6H_5CN + CO_2 + CNNH_2$$

wie Gerlich angibt, da solches in dem Reactionsprodukt überhaupt nicht anwesend sein kann. —

Der gelbe, mit Wasser chlorfrei gewaschene Körper, der nach Gerlich aus Tribenzoylmelamin bestehen sollte, wurde bei 100° getrocknet und analysiert:

0,2070 gr gaben 0,5335 gr CO_2 und 0,0732 gr H_2O entspr. 70,29 % C und 3,93 % H

0,2300 gr gaben 49,4 ccm N bei 19° und 760 mm B entspr. 24,69 % N

Tribenzoylmelamin enthält aber 65,75 % C, 4,11 % H, 19,18 % N. Ich wusch den Körper noch drei bis vier mal mit siedendem Alkohol aus, fand jedoch dieselben Zahlen, nämlich:

0,1736 gr gaben 0,0591 gr H_2O und 0,4500 gr CO_2 entspr. 3,78 % H und 70,73 % C

0,2112 gr gaben 45,6 ccm N bei 20° und 750 mm B entspr. 24,42 % N

Da sich aus diesen Zahlen keine bestimmte Formel berechnen liess und, wie es schien, Tribenzoylmelamin überhaupt nicht in der gelben Substanz enthalten war, so krystallisierte ich einen Teil des Körpers aus heissem Phenol um, das einzige Lösungsmittel für die sich sonst sehr indifferent verhaltende Substanz. Um die Phenollösung flüssig zu erhalten, setzte ich ungefähr drei Prozent Wasser gleich in der Wärme dazu und liess an einem kühlen Orte längere Zeit stehen. Nach einiger Zeit schieden sich prachtvoll gelbe lange Nadeln ab, dieselben wurden erst ein paar mal mit 97 % flüssigem Phenol gewaschen, alsdann durch Alkohol vom anhängenden Phenol befreit, getrocknet und analysiert.

0,2691 gr gaben 0,0941 gr H_2O und 0,7132 gr CO_2 entspr. 3,89 % H und 72,28 % C

0,2234 gr gaben 0,0740 gr H_2O und 0,5914 gr CO_2 entspr. 3,68 % H und 72,19 % C

0,1730 gr gaben bei 21° und 752 mm B 36,5 ccm N entspr. 23,77 % N

0,1354 gr gaben bei 19° und 750 mm B 28,6 ccm N entspr. 23,95 % N

Die Zahlen stimmen fast vollkommen auf die empirische Formel $C_7H_4N_2$.

Berechnet für $C_7H_4N_2$		Gefunden:	
C_7	72,41	72,28	72,19
H_4	3,45	3,89	3,68
N_2	24,14	23,77	23,95

Die aus Phenol umkrystallisierte Substanz war rein, denn unter dem Mikroskop erwies sie sich als aus völlig homogenen Crystallen zusammengesetzt. Es fragt sich nun, in welcher Weise sich die Bildung des neuen Körpers und die Abwesenheit von Tribenzoylmelamin erklärte. Unter acht verschiedenen Versuchen, die unter völlig gleichen Bedingungen angestellt waren, erhielt ich nicht ein einziges Mal Tribenzoylmelamin,

immer zeigte der gelbe Körper den Stickstoffgehalt der Verbindung $(C_7H_4N_2)_x$, niemals jedoch 19,18 %; in gleicher Weise fand ich bei sämmtlichen Verbrennungen niemals mehr als 3,9 % H, obgleich die Wasserstoffbestimmung meistens ein etwas zu hohes Resultat ergibt.

Um die Bildung des Körpers zu erklären, stellte ich einen neuen Versuch in genau derselben Weise an, als den ersten; am Ausgange des Kühlers brachte ich ausserdem noch ein Kölbchen an, das mit Natronlauge gefüllt war, der ein wenig schwefelsaures Eisenoxydul und Eisenchlorid zugesetzt war. Beim Ende des Versuchs gab der Inhalt des Kölbchens mit HCl einen Niederschlag von Berlinerblau, neben starker Entwicklung von CO_2; aus dem Reactionsprodukt waren also ausser CO_2 noch Blausäure gebildet worden. —

Die gelbgefärbte, Benzonitril, Cyanamid und Dibenzoylcyamid enthaltende Flüssigkeit wurde diesmal, um die Einwirkung des zum Auswaschen des Cyanamids erforderlichen Wassers zu vermeiden, durch Abdünsten vom Aether befreit und direkt mit ganz absolutem Alkohol behandelt; es blieb diesmal ebenfalls, wie ich nicht erwartete, ein gelblich-weisses Pulver übrig, das sich bei weiterer Reinigung als Dibenzoylharnstoff vom Schmelzpunkt 197° erwies; der Dibenzoylharnstoff hat sich also schon während der Reaction gebildet und nicht ausschliesslich aus Dibenzoylcyamid und dem zum Auswaschen des Cyanamids verbrauchten Wasser, da ich bei diesem Versuch die Einwirkung desselben vermied. Es muss sich also während der Reaction Wasser gebildet haben, wodurch erstens die Bildung des Dibenzoylharnstoffes, zweitens die Anwesenheit von Benzoesäure in der ätherischen Lösung des Reactionsproduktes erklärlich ist. Die beim zweiten Versuch erhaltene völlig ausgewaschene Substanz wurde nach dem Trocknen analysiert; sie zeigte folgende Zahlen:

0,2219 gr gaben 0,0757 gr H_2O und 0,5804 gr CO_2 entspr. 3,79 % H und 71,33 % C

0,1532 gr gaben 30,3 ccm N bei 20° und 760 mm B entspr. 22,62 % N.

Die Substanz bestand augenscheinlich zum grössten Teil aus dem Körper $C_7H_4N_2$, verunreinigt mit wenig Tribenzoylmelamin, wie folgende Vergleichung erkennen lässt:

	Tribenzoylmelamin $(C_6H_5CONHCN)_3$	Gelbes Reactionsproduct	Körper $C_7H_4N_2$
C	65,75	71,33	72,41
H	4,11	3,79	3,45
N	19,18	22,62	24,14
O	10,96	2,26	—

Ich krystallisierte deshalb einen grösseren Teil aus Phenol auf dieselbe Weise wie beim ersten Versuch um, und analysierte die gewaschenen und bis zur Gewichtsconstanz getrockneten gelben Nadeln.

0,2045 gr gaben 0,5421 gr CO_2 und 0,0644 gr H_2O entspr. 72,25 % C und 3,49 % H

0,1872 gr gaben 0,4976 gr CO_2 und 0,0590 gr H_2O entspr. 72,49 % C und 3,50 % H

0,1563 gr gaben 33,2 ccm N bei 20° und 752 mm B entspr. 24,04 %

	Berechnet für $C_7H_4N_2$	Gefunden:	
C	72,41	72,25	72,49
H	3,45	3,49	3,50
N	24,14	24,04	—

Die Reaction zwischen Benzoylchlorid und Natriumcyamid verläuft also folgendermassen:

$$5\,NaNHCN + 5\,C_6H_5COCl = 5\,NaCl + CNNH_2 + CO_2 + 2\,HCN + 2\,C_6H_5CN + C_7H_4N_2 + (C_6H_5CO)_2.N.CO.NH_2$$

Offenbar verläuft die Reaction in folgenden verschiedenen Phasen:

$$2\,NaNHCN + 2\,C_6H_5COCl = 2\,NaCl + (C_6H_5CO)_2.N.CN$$

Ein Teil des Dibenzoylcyamids zersetzt sich in C_6H_5CN und CO_2:

$$(C_6H_5CO)_2.N.CN = CO_2 + 2\,C_6H_5CN$$

$$2\,NaNHCN + C_6H_5COCl = NaCl + CNNH_2 + NaC_6H_5CONCN$$

$$NaC_6H_5CONCN + C_6H_5COCl = NaCl + (C_6H_5CO)_2.N.CN$$

Ein anderer Teil des Dibenzoylcyamids zersetzt sich mit Cyanamid in CO_2, HCN, H_2O, C_6H_5CN und $C_7H_4N_2$:

$$3\,(C_6H_5CO)_2.N.CN + 3\,CNNH_2 = 2\,CO_2 + 4\,C_6H_5CN + 2\,H_2O + 4\,HCN + 2\,C_7H_4N_2.$$

Ob sich wirklich Dibenzoylcyamid schon während der Reaction zersetzt, oder ob die Kohlensäure aus der Zersetzung des Dibenzoylcyamids mit Cyanamid hervorgeht, kann ich nicht mit Sicherheit entscheiden. Nimmt man die Präexistenz von Tribenzoylmelamin an, so verläuft die Reactionsgleichung in derselben Weise, denn $3\,(C_6H_5CO)_2.N.CN + 3\,CNNH_2$ könnten recht wohl zusammen Tribenzoylmelamin geben, welches sich bei seiner Bildung aus irgend einer unergründeten Ursache in CO_2, 2 HCN, H_2O, $2\,C_6H_5CN$ und $C_7H_4N_2$ zersetzt; das bei der Reaction entstehende Wasser verbindet sich mit Dibenzoylcyamid zu Dibenzoylharnstoff, die bei der Reaction entstandene Blausäure, welche zum Teil aus dem Kühler entwich, hat wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit in der ätherischen Flüssigkeit nicht nachgewiesen werden können, war jedenfalls auch nicht als solche darin vorhanden. —

Da mir die Darstellung des Tribenzoylmelamins trotz Einhalten der von Gerlich beschriebenen Bedingungen nicht gelang, nahm ich direkt die aus dem Reactionsprodukt isolierte gelbe Masse und unterwarf sie der trockenen Destillation im Wasserstoffstrom. Ich bediente mich hierzu einer Röhre von schwer schmelzbarem Glase, ungefähr 3 cm weit und 30 cm lang, und brachte die bei 110° getrocknete Substanz mit Bimssteinpulver gemengt, das zuvor ausgeglüht war, in mehrere Schiffchen, die ich nebeneinander in die Röhre schob. Durch die Röhre ging ein langsamer Strom reinen trockenen Wasserstoffgases. Das andere Ende der Röhre enthielt zwei Kölbchen, von denen das erste leer, das zweite mit eisenhaltiger Natronlauge gefüllt war. Nach dem Verdrängen der Luft

durch Wasserstoff wurden die Schiffchen der Reihe nach erhitzt, anfangs schwach, und als die Entwicklung von Dämpfen in der Röhre nachgelassen, so stark, dass der Bimsstein anfing, dunkelrot zu glühen; dabei sublimierten allmälig lange, gelbe, sternförmig gruppierte Nadeln an die obere Seite der Röhre. Nach beendigter Sublimation wurden die Schiffchen vorsichtig aus der Röhre entfernt und die gelben Krystalle nebst anderen Zersetzungsprodukten durch absoluten Alkohol aus der Röhre gespült. —

In dem einen vorgelegten Kölbchen hatten sich ölige Tröpfchen abgesetzt, die nach Benzonitril rochen. Da die Menge sehr gering war, kochte ich den Inhalt des Kölbchens mit wenig HNaO und verdampfte die Lösung bis auf ein kleines Volumen; auf Zusatz von HCl entstand ein weisser Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen den Schmelzpunkt 120° zeigte (Benzoesäure). Der Inhalt des zweiten Kölbchens gab mit Salzsäure einen Niederschlag von Berlinerblau und Entwicklung von CO_2.

Die von dem gelben Sublimat, das völlig unlöslich in Alkohol war, abfiltrierte Flüssigkeit wurde verdampft, der Rückstand zur Entfernung von etwas Benzonitril mit wenig Aether behandelt und einmal aus sehr wenig Alkohol umkrystallisiert. Die geringe zu Gebote stehende Quantität reichte zu einer Analyse nicht aus, der Schmelzpunkt lag bei 109 bis 111°. Gerlich's Dibenzoyldicyandiamid schmilzt bei 112°.

Das gelbe, mit Alkohol gewaschene und getrocknete Sublimat wurde zur Reinigung in Phenol gelöst, heiss von etwas beigemengtem Bimssteinpulver abfiltriert und 3% Wasser zum Phenol gegeben. Nach einiger Zeit schieden sich prächtige gelbe Nadeln ab, die erst mit Phenol, dann mit Alkohol und Aether gewaschen und bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wurden. Bei der Verbrennung gaben die Krystalle folgende Zahlen:

0,2122 gr gaben 45,6 ccm N bei 17° und 744 mm B entspr. 24,40%

0,1010 gr gaben 21,6 ccm N bei 15° und 742 mm B entspr. 24,39%

0,1736 gr gaben 0,4601 gr CO_2 und 0,0591 gr H_2O entspr. 72,29 % C und 3,78 % H

0,2723 gr gaben 0,0893 gr H_2O und 0,7230 gr CO_2 entspr. 72,42 % C und 3,65 % H.

Die Zahlen entsprechen ebenfalls der Formel $(C_7H_4N_2)_x$.

	Berechnet für $C_7H_4N_2$	Gefunden:	
C_7	72,41	72,29	72,42
H_4	3,45	3,78	3,65
N_2	24,14	24,40	24,39

Die Zersetzung des Tribenzoylmelamins scheint also bei der trockenen Destillation in derselben Weise zu verlaufen, wie während der Reaction; da nur sehr wenig Tribenzoylmelamin in der zur Destillation angewandten Substanz enthalten war, so konnten sich auch nur geringe Mengen der Zersetzungsprodukte CO_2, HCN, C_6H_5CN bilden; die Hauptmenge der angewandten Substanz bestand schon aus dem Körper $C_7H_4N_2$, wie die Analysen der rohen gelben Substanz zeigen:

$$x\,C_7H_4N_2 + (C_6H_5CONHCN)_3 = CO_2 + H_2O + 2\,HCN + 2\,C_6H_5CN + (x+1)\,C_7H_4N_2$$

Das Dibenzoyldicyandiamid bildet sich jedenfalls durch molekulare Umlagerung aus Tribenzoylmelamin:

$$2\,(C_6H_5CONHCN)_3 = 3\,(C_6H_5CONHCN)_2$$

Die von den verschiedenen Umkrystallisationen aus Phenol zurückgebliebenen Mutterlaugen wurden mit Alkohol gefällt, der Niederschlag mit der Flüssigkeit centrifugiert, da er sich schwer absetzte, mehrmals mit Alkohol gewaschen und aus wenig heissem Phenol umkrystallisiert. Nach einigem Stehen schieden sich nicht, wie ich erwartete, dieselben nadelförmigen Krystalle, sondern kurze, schön ausgebildete hexagonale und rhombische Prismen ab, die eine körnige Beschaffenheit besassen und sich viel leichter und vollständiger aus der Phenollösung absetzten, als die nadelförmigen Krystalle. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Phenol behielten sie dieselben

Formen bei. Die Verbrennung der bis zur Gewichtconstanz getrockneten Verbindung ergab folgende Zahlen:

0,2304 gr gaben 50,2 ccm N bei 23° und 750 mm B entspr. 24,22 % N

0,1925 gr gaben 41,2 ccm N bei 22° und 751 mm B entspr. 23,97 % N

0,1164 gr gaben 0,3090 gr CO_2 und 0,0367 gr H_2O entspr. 72,40 % C und 3,50 % H

0,1238 gr gaben 0,0412 gr H_2O und 0,3278 gr CO_2 entspr. 72,21 % C und 3,69 % H

Berechnet für $C_7H_4N_2$		Gefunden:	
C_7	72,41	72,40	72,21
H_4	3,45	3,50	3,69
N_2	24,14	24,22	23,97

Der Körper zeigt also dieselbe Zusammensetzung wie die nadelförmigen Krystalle und ist offenbar isomer mit ihnen. In Phenol löst er sich schwerer als die Nadeln; der Umstand, dass sich letztere zuerst ausschieden, hat in der verhältnismässig geringen Quantität der körnigen Krystalle seinen Umstand. Ich erhielt im Ganzen aus ca. 800 gr Natriumcyamid 5 gr derselben, während die erhaltene Menge der nadelförmigen Krystalle ungefähr 20—30 gr ausmachte.

Die Eigenschaften der beiden isomeren Körper weichen in mancher Hinsicht bedeutend von denen anderer organischer Körper ab. Bei 360° schmelzen sie noch nicht, erst bei der Hitze der dunklen Rotglut sublimieren sie unzersetzt. Von rauchender Salpetersäure werden sie, selbst bei langem Kochen damit, kaum verändert. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ganz unlöslich, lösen sie sich nur in hochsiedenden organischen Flüssigkeiten, wie Phenol, Anilin, Nitrobenzol, Chinolin, Benzonitril und krystallisieren unverändert wieder aus. Erhitzt man den nadelförmigen Körper mit conc. H_2SO_4 einige Zeit auf 250—300°, so fällt er beim Eingiessen der Lösung in Wasser nicht mehr aus; beim Ausfällen der Schwefelsäure mit Barytwasser und Eindampfen des Filtrats hinterblieb ein braunes,

sauer reagierendes Oel; Salze daraus darzustellen gelang mir nicht, da die betreffenden Körper zähe und harzartig waren und eine Reinigung wegen der kleinen Menge kaum auszuführen war; trotz mehrerer Versuche konnte ich keine krystallisierende Substanz daraus gewinnen. —

Was nun den von Gerlich durch trockene Destillation des Tribenzoylmelamins dargestellten Körper betrifft, dem er den Namen Pseudotriphenylmelamin beilegte, so glaube ich annehmen zu dürfen, dass derselbe mit dem von mir dargestellten $(C_7H_4N_2)_x$ identisch ist. Unter dem Mikroskop erschien derselbe (die kleine zu Gebote stehende Quantität verdanke ich der Güte des Herrn Prof. Dr. Drechsel) aus den beiden isomeren Körpern $(C_7H_4N_2)_x$ zusammengesetzt, was daraus erklärlich ist, dass Gerlich den in Phenol gelösten Körper mit Alkohol fällte und nicht aus Phenol durch Wasserzusatz auskrystallisieren liess. Ich vergleiche hier die Analyse von Gerlich, der die Formel $(C_7H_6N_2)_x$ für den gelben Körper aufstellte, mit den meinigen auf die Formel $(C_7H_4N_2)_x$ stimmenden:

Gerlich fand folgende Zahlen:

C	71,33	71,34
H	4,20	5,17
N	23,72	—

Nach meiner Analyse:

C	72,29	72,42
H	3,78	3,65
N	24,4	24,39

$C_7H_6N_2$ enthält: 71,18 C, 5,08 H, 23,73 N

$C_7H_4N_2$ enthält: 72,41 C, 3,45 H, 24,14 N

Die Stickstoffbestimmung ist für keine der beiden Formeln massgebend, da die Differenz für beide Substanzen innerhalb der zulässigen Fehlergrenze liegt. Die beiden Wasserstoffbestimmungen Gerlich's differieren um 1 %; Gerlich wandte

einmal über 0,27, das zweite Mal über 0,3 gr Substanz an, wobei, da der Körper 72,4% C enthält, leicht zu wenig Kohlenstoff gefunden werden kann. —

Bei meinen sämmtlichen Wasserstoffbestimmungen fand ich nie über 3,89% H; da Herr Gerlich ausserdem bei beiden Kohlenstoffbestimmungen 0,15 und 0,16% zu viel fand, welches doch meistens nicht der Fall ist, ist es wohl als wahrscheinlich anzusehen, dass der Körper die Formel $C_7H_4N_2$ und nicht $C_7H_6N_2$ besitzt. —

Gerlich erklärte die Bildung des Körpers nach folgender Gleichung:

$$2\,(C_6H_5CONHCN)_3 = 2\,C_6H_5CN + 2\,CO_2 + 2\,HCN + (C_6H_5CONHCN)_2 + 2\,C_7H_6N_2$$

$C_7H_4N_2$ bildet sich nach folgender Gleichung:

$$2\,(C_6H_5CONHCN)_3 = 4\,C_6H_5CN + 2\,CO_2 + 4\,HCN + 2\,H_2O + 2\,C_7H_4N_2$$

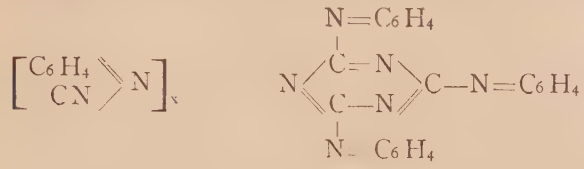
Das Dibenzoyldicyandiamid bildet sich durch molekulare Umlagerung aus Tribenzoylmelamin:

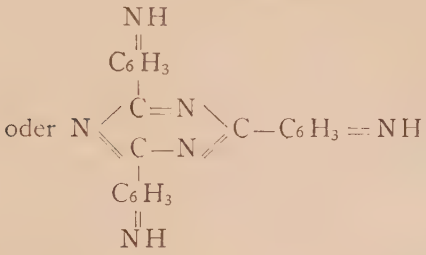
$$2\,(C_6H_5CONHCN)_3 = 3\,(C_6H_5CONHCN)_2$$

Man sieht also, dass die übrigen Zersetzungsprodukte dieselben sind: CO_2, C_6H_5CN und HCN, und nur in relativ verschiedenen Mengen auftreten. Die Bildung von Wasser war wegen der sehr geringen Menge des Tribenzoylmelamins nicht nachzuweisen; doch ist anzunehmen, da die Zersetzung des Tribenzoylmelamins während der Reaction im Aether unter Wasserbildung vor sich ging, solches auch bei der trockenen Destillation entstanden ist. —

Wenngleich es mir nicht gelang, ein paar Derivate des Körpers $(C_7H_4N_2)_x$ darzustellen, da erstens die Ausbeuten an demselben gering und sein Verhalten, wie schon bemerkt, sehr indifferent gegen Reagentien war, so ist es doch wahrscheinlich, dass der Körper ein Cyanamid ist, dessen Wasserstoffatome durch Phenylen C_6H_4 ersetzt sind; seinem hohen Schmelz-

punkt und seiner grossen Beständigkeit nach zu schliessen ist er ein Polymeres davon, vielleicht ein Triphenylenmelamin:





Kurz will ich noch ein paar Versuche anführen, die ich mit dem nadelförmigen Körper $C_7H_4N_2$ anstellte; die dabei gefundenen Zersetzungsprodukte sprechen für eine complicierte Struktur der Verbindung, wenngleich es nicht gelang, eine Zersetzungsgleichung daraus zu formieren.

10 gr des Körpers wurden mit conc. Salzsäure im Rohr einige Stunden auf 130° erhitzt; nach dem Erkalten des Rohres war der Inhalt zu blättrigen, farblosen Krystallen erstarrt, die Flüssigkeit war rotgelb gefärbt. Beim Oeffnen der Röhre entwich etwas Kohlendioxyd, welches durch Barytwasser constatiert wurde; der Röhreninhalt wurde auf der Saugpumpe filtriert, die Krystalle ein paar mal mit Wasser gewaschen und einmal aus heissem Wasser umkrystallisiert; sie zeigten den Schmelzpunkt 121° und waren stickstofffrei; da sie noch etwas rot gefärbt waren, wurden sie in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung mit verdünnter Salpetersäure neutralisiert und in eine heisse Lösung von Silbernitrat eingegossen. Der entstandene krystallinische Niederschlag wurde nach einigem Stehen in der Kälte abfiltriert, vollständig ausgewaschen und nach dem Trocknen analysiert:

0,2082 gr gaben 0,2790 gr CO_2, 0,0394 gr H_2O und 0,0978 gr Ag entspr. 36,56% C, 2,12% H und 46,97% Ag

Berechnet für benzoesaures Silber $AgOOC.C_6H_5$		Gefunden:
C_7	36,84	36,56
H_5	2,19	2,12
Ag	46,93	46,97
O_2	14,04	—

Die blätterigen Krystalle bestanden also aus Benzoesäure.

Die von der Benzoesäure abfiltrierte Mutterlauge roch nach Phenol; ich destillierte desshalb dieselbe in einem Kolben mit Kühler und prüfte das zuerst übergegangene Destillat mit Bromwasser. Nach kurzer Zeit brachte selbiges einen weissen krystallinischen Niederschlag hervor, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 93° zeigte. Mit Millons Reagens gab das Destillat eine violett-rote Färbung. Die Mutterlauge wurde zur Trockene verdampft, der Rückstand zur Entfernung von etwas Benzoesäure mit Petroleumäther behandelt und mit wenig absolutem Alkohol digeriert. Der rot-gelbe Farbstoff ging leicht in den Alkohol über; der nach dem Auswaschen mit Alkohol gebliebene Rückstand war vollkommen weiss; er wurde getrocknet und vorläufig aufgehoben. Beim Verdunsten des Alkohols blieb ein rot-gelbes, nicht erstarrendes Oel zurück, dessen Lösung in Wasser oder Alkohol mit Natronlauge eine violett-rote Färbung gab, die auf Zusatz von Säuren wieder in Rotgelb überging. Der weisse getrocknete Rückstand löste sich leicht in Wasser, entwickelte mit Natronlauge Ammoniak und krystallisierte aus Wasser in den charakteristischen Formen des Salmiaks. Mit Kali und Chloroform entwickelten die zum Auswaschen des Salmiaks verwandten alkoholischen Flüssigkeiten den Geruch nach Phenylisonitril, ein Zeichen, dass in denselben Anilin vorhanden; mit Chlorkalklösung gaben sie die violette Färbung des Anilins.

Zum Nachweis der völligen Reinheit des Salmiaks wurde eine Platinbestimmung als Platinsalmiak ausgeführt:

0,3435 gr wurden in wenig Wasser gelöst mit alkoholischer Platinchloridlösung und auf nachherigen Zusatz von Aether gefällt. Nach zwölfstündigem Stehen wurde abfiltriert, mit

Alkohol-Aether ausgewaschen und der erhaltene Platinsalmiak geglüht; erhalten wurden:

0,6350 gr metallisches Platin entspr. 99,91 % Salmiak. Der Salmiak war also rein.

Aus den gefundenen Produkten C_6H_5COOH, NH_4Cl, CO_2, $C_6H_5NH_2$, $C_6H_5.OH$ und dem rotgelben Farbstoff war es unmöglich, einen Schluss auf die Struktur der Verbindung zu ziehen. Ich wiederholte den Versuch noch zwei mal, indem ich den Körper jedesmal mit etwas verdünnter Säure im Rohre erhitzte, jedoch die Zersetzungsprodukte blieben dieselben. —

Von einer Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult musste ich gleichfalls absehen, da die beiden isomeren Körper $(C_7H_4N_2)_x$ in Eisessig und Benzol völlig unlöslich sind. —

Vielleicht ist es mir später noch vergönnt, einige positive Resultate über die Struktur der Verbindungen zu erlangen. —

In Folgendem fasse ich kurz die Resultate der Untersuchung zusammen:

1. Benzoylchlorid (1 Mol.) und Natriumcyamid (2 Mol.) geben bei Gegenwart von Aether: Natriumbenzoylcyamid, Cyanamid und Chlornatrium.

2. Mineralsäuren, nicht organische Säuren fällen das Benzoylcyamid aus seinen Salzen aus.

3. Benzoylcyamid zerfällt beim Erhitzen für sich in Kohlendioxyd, Benzonitril und Dicyandiamid.

4. Das Benzoylcyamid polymerisiert sich beim Erhitzen für sich oder in hochsiedenden Flüssigkeiten nicht.

5. Mit Alkoholen zersetzt es sich beim Erhitzen in die entsprechenden Benzoesäureester und Cyanamid.

6. Die Salze des Benzoylcyamids sind, mit Ausnahme des Silbersalzes, leicht in Wasser und Alkohol löslich.

7. Das Bariumsalz zerfällt beim Erhitzen in Benzonitril, Kohlendioxyd und Bariumcyamid.

8. Natriumcyamid (1 Mol.) mit Chlorbenzoyl (1 Mol.) bei Gegenwart von Aether geben als Endprodukte der Reaction:

Kohlendioxyd, Cyanwasserstoff, Benzonitril, Cyanamid, Chlornatrium, Dibenzoylcyamid, unsymmetrischen Dibenzoylharnstoff und zwei isomere Körper von der Formel $(C_7 H_4 N_2)_x$.

9. Dibenzoylcyamid entsteht auch direkt aus Silbercyamid und Benzoylchlorid und geht leicht durch Wasseraufnahme in Dibenzoylharnstoff über. —